

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (10/27/20)

アーク溶融法を用いて作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 共晶複合材料の組織とその高温安定性

磯部敏典・大森 守*・平井敏雄*

東北大学大学院工学研究科, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

*東北大学金属材料研究所特殊耐熱材料部門, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Microstructure and Thermal Stability of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Eutectic Composite Prepared by an Arc Discharge Method

Toshinori ISOBE, Mamoru OMORI* and Toshio HIRAI*

Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980-8577

*High-Temperature Materials Science, Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira Aoba-ku, Sendai-shi 980-8577

Eutectic composite of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) was prepared by an arc discharge method and its microstructure and stability were investigated. The eutectic composition of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ determined by electron probe micro analysis (EPMA) was $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 81.6 : 18.4$ mol%. Basic eutectic microstructure was a twinned single crystal of Al_2O_3 and YAG. The size of crystals was about $0.2\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ in width. The fine eutectic microstructure about $0.4\text{ }\mu\text{m}$ in width was oriented. The eutectic composite was stable at 1773 K for 28.8 ks in air, but resulted in grain growth at 1873 K .

[Received July 24, 2000; Accepted October 11, 2000]

Key-words: Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Eutectic composite, Microstructure, Thermal stability, Arc discharge

1. 緒 言

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 擬 2 元系状態図中には, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (yttrium aluminum garnet (YAG)), YAlO_3 (yttrium aluminum perovskite (YAP)), $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (yttrium aluminum monoclinic (YAM)) の化合物相が存在する。これら三つの化合物相は, 耐食性, 耐酸化性, 光学的特性に優れているため, 高周波溶解炉や一方向凝固法を用いた状態図の作製^{1)~5)}及び組織観察^{4), 6), 7)}などに関し、て数多く報告されている。

最近, 三つの化合物相の中でも, 特に YAG や $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ の共晶組織から構成される繊維状^{7)~11)}, 又はバルク状^{12)~15)}の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料が, 室温から高温 (1673 K 以上) まで優れた組織の安定性と機械的性質を示すことが報告され, 新しい高温用材料として注目を集めている。

しかし, 従来のすべての研究では, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の作製に一方向凝固法が用いられており, 工業化の点で大きな問題になっている。

一方向凝固法を用いることなく共晶組織を得る方法にアーク溶融法がある。他の溶融法と比較してアーク溶融法は, (1)容易に超高温 (3000 K 以上) が得られる, (2)クリーンなエネルギーである, (3)エネルギーロスが少ない, (4)装置の構造がシンプルであるなどの特長を有することから, セラミックスや高熔点材料の溶融に適した溶融法である。しかし, アーク溶融法を用いて作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶複合材料の組織観察, 及び共晶複合材料の高温における組織の安定性に関する報告例はない。

本研究では, アーク溶融法により $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ の共晶組成及びそれからずれた組成域の複合材料を合成し, それらの組織観察及び EMPA 分析を行った。更に, この共晶複合材料を 1373 K から 1873 K の温度範囲において空気中で熱処理を行い, 共晶組織の高温安定性を調べた。

Al_2O_3 粉末 (住友化学工業製) を用いた。原料粉末は, 吸着ガスや水分を除去するため, 1273 K の温度で 86.4 ks 乾燥した後, 各組成に秤量し, エタノール中で 108 ks 混合した。その後, 混合粉末を乾燥させ, $\phi 20 \times 5\text{ mm}$ に圧粉成形し, 1273 K にて 3.6 ks 間仮焼して仮焼体を作製した。この仮焼体をアーク溶融炉 (立花理工製, TAM-3-3) を用いて溶融し, 複合材料を作製した。溶融条件は, $3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ まで真空排気後, $2.7 \times 10^4\text{ Pa}$ まで高純度 Ar (99.999%) ガスを導入し, 出力アーク電圧 $20\text{--}25\text{ V}$, アーク電流 $200\text{--}250\text{ mA}$, 溶解時間 $10\text{--}15\text{ s}$ で溶融した。1 回の溶融では, Cu のハースと接した仮焼体の下側が溶融しなかったため, いったん溶融後, 上下を逆にして再び溶融を行い完全に仮焼体を溶融させた。また, 複合材料の組織の均質化のため, 本研究ではこの操作を最大 4 回まで繰返し行った。図 1 にアーク溶融法で作製した複合材料の外観図

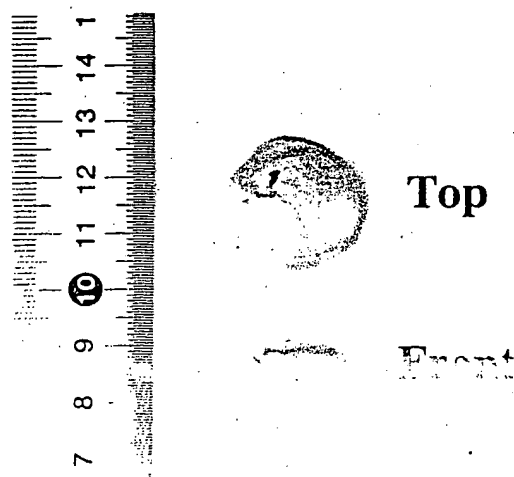


Fig. 1. External view of the specimen prepared by an arc dis-

を示す。

得られた複合材料の相同定には、粉末X線回折法（理学電機製、RAD-C）を用いた。測定条件は、管球Cuを使用し、 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 、スキャン速度 $2^\circ/\text{min}$ で行った。組織観察には、走査型電子顕微鏡（SEM 2次電子像、日立製作所製、S-6100H）を用いた。複合材料の定量分析には、EPMA（日本電子製、JXA-8621MX）を用いた。

また、高温における共晶複合材料の組織の安定性を調べるために、熱処理温度1573 Kから1873 K、熱処理時間28.8 ksから172.8 ksの条件で熱処理を行い、SEMを用いて組織観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 亜共晶・過共晶複合材料

図2に代表的な Al_2O_3 - Y_2O_3 擬二元系状態図を示す¹⁶⁾。本研究では、図2に示すように亜共晶複合材料（13 mol% Y_2O_3 ）、共晶複合材料（18.4 mol% Y_2O_3 ）、過共晶複合材料（23 mol% Y_2O_3 ）の3種類の複合材料をアーク溶融法を用いて作製した。

図3は、亜共晶複合材料及び過共晶複合材料の粉末X線回折図形である。亜共晶及び過共晶複合材料は、 Al_2O_3 と $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) の2相からなり、 Y_2O_3 添加量の増加に伴い Al_2O_3 の回折強度は弱くなり、YAGの回折強度は強くなった。アーク溶融法は、急速加熱冷却プロセスのため、非平衡相や準安定相が生成する可能性があった。特にYAGは、溶融状態から融点直下でいったん Al_2O_3 と YAlO_3 (YAP) の2相に相分離を起し、更に冷却することでYAGが生成するとされている^{2)~5)}。しかし本研究では、図3の粉末X線回折図形に示すように、YAPの回折ピークは認められなかった。この結果より、 Al_2O_3 /YAG系複合材料の作製に急速加熱冷却プロセスのアーク溶融法を用いた場合でも Al_2O_3 /YAGの2相のみが生成することが分かった。

図4は、亜共晶と過共晶複合材料の初晶部分のSEM像及び過共晶複合材料のY元素のマッピング像である。図4(b)の白い相からYの強い反射が認められる。これより、SEM像の白い相がYAGであり、黒い相が Al_2O_3 であることが分かる。また、図4(a)と(b)には、それぞれの初晶を取り囲むように Al_2O_3 とYAGの2相が層状にカップル成長⁴⁾した幅サブ μm ~1 μm 前後の Al_2O_3 とYAGの微細な共晶組織も確認できた。図4(a)と(b)のそれぞれ初晶と初晶を取り囲む共晶組織の関係をみると、亜共晶複合材料については、初晶 Al_2O_3 の周りをYAGが取り囲み、その周りに共晶組織が発達しているのに対し、過共晶複合材料については、初晶YAGの周りを直接共晶組織が取り囲んでいる。SundquistとMondolfoは、カップル成長をおこす金属材料の凝固現象を調べ、共晶組織に直接取り囲まれる初晶の方が、共晶凝固のときに初めに核生成・成長する相になると報告している¹⁷⁾。また、SchmidとViechnickiは、ブリッジマン法を用いて作製した Al_2O_3 /YAG⁴⁾及び ZrO_2 / Al_2O_3 共晶複合材料¹⁸⁾の初晶と共晶組織の関係を観察し、それぞれYAGと ZrO_2 初相を共晶組織が直接取り囲んでいることから、YAGと ZrO_2 が共晶凝固のときに初めに核生成・成長する相であると報告している。本研究の初晶と共晶組織の関係もSchmidとViechnickiと同様であることから、アーク融解法を使用しても、 Al_2O_3 /YAG共晶組成を溶融状態から冷却すると、初めにYAGが核生成・成長し、組織的過冷却が生じ Al_2O_3 が生成するものと考えられる。

表1は、亜共晶と過共晶複合材料の初晶間に生じた共晶組織を定量分析した結果である。本研究では、 Al_2O_3 とYAGを標

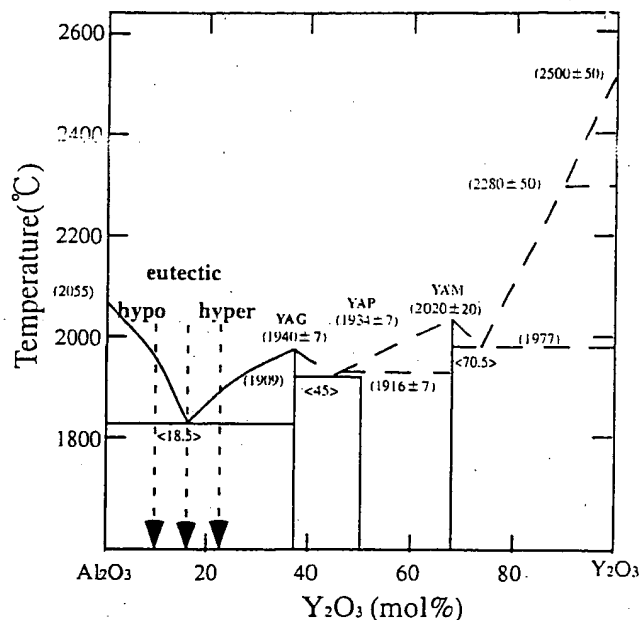


Fig. 2. Schematic phase diagram for the Al_2O_3 - Y_2O_3 system.

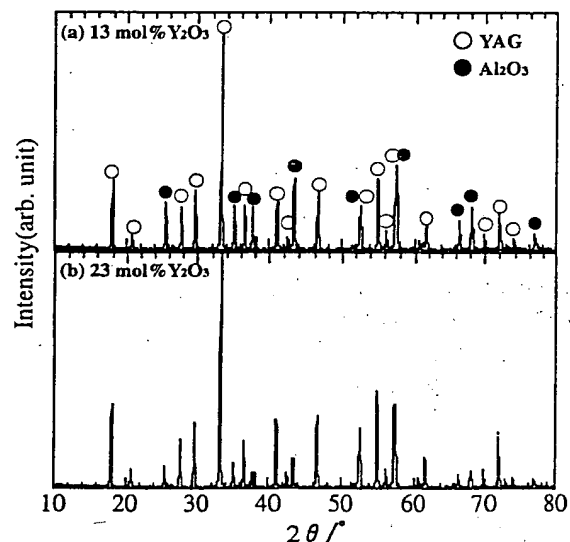


Fig. 3. Typical XRD profiles of specimens. (a) hypo-eutectic composite and (b) hyper-eutectic composite.

Table 1. Result of Quantitative Analysis of the Eutectic Microstructure by EPMA

	Y_2O_3 (mol%)	Al_2O_3 (mol%)
hypo-eutectic	18.4 ± 0.9	81.6 ± 0.6
hyper-eutectic	18.3 ± 0.8	81.7 ± 0.7

準試料とし、それぞれ10点について測定を行った。 Al_2O_3 /YAG共晶組成については、OldとOtto¹⁹⁾とWakura¹⁵⁾は18 mol% Y_2O_3 、CaslavskyとViechnicki⁵⁾は18.3 mol% Y_2O_3 、Mizutaniら²⁰⁾は18.5 mol% Y_2O_3 、ViechnickiとSchmid³¹⁾は18.7 mol% Y_2O_3 、NoguchiとMizuno²¹⁾は22.5 mol% Y_2O_3 、Toropov

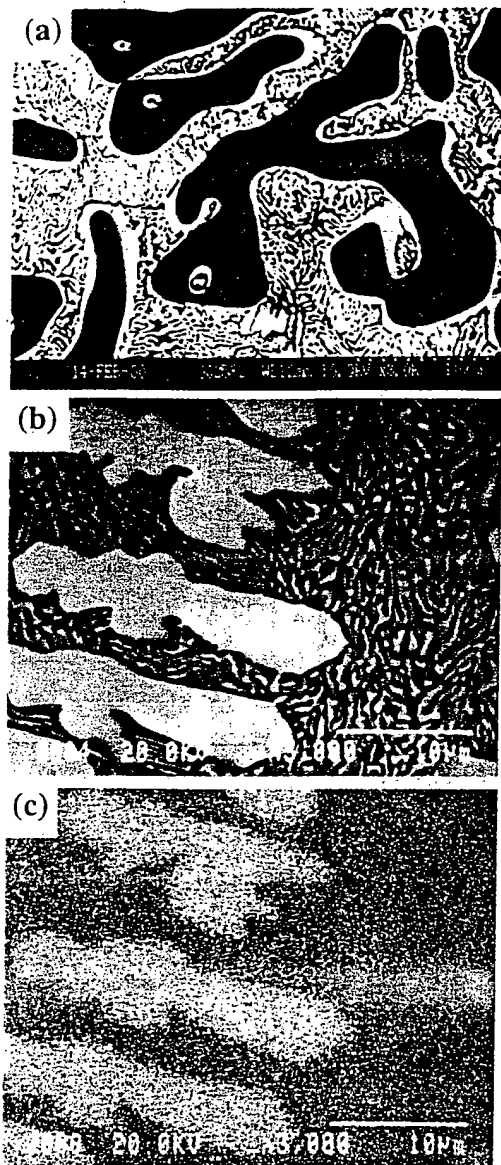


Fig. 4. SEM image and EPMA analysis of composite. (a) hypo-eutectic composite, (b) hyper-eutectic composite and (c) EPMA map of Y element for (b).

ら²²⁾は23 mol% Y_2O_3 と報告している。本研究で求めた共晶組成の平均値は18.4 mol% Y_2O_3 であり、Caslavsky らと Mizutani らの値の間であった。

3.2 共晶複合材料

図5は、EMPAで求めた共晶組成で溶融し得られた共晶複合材料のSEM像である。ポイントカウント法により求めた共晶組織中のYAGの体積分率は43 vol%であった。

一般に共晶組織の構成相のうち、少ない方の結晶相の体積分率が28 vol%より小さい場合には針状構造を、28 vol%より大きい場合には薄板状構造をとると考えられている²³⁾。本研究の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶組織は、 Al_2O_3 と YAG の薄板状構造になっており、少ない方の結晶相の体積分率が28 vol%より大きい場合の薄板状構造に対応している。

共晶複合材料の組織の約90 vol%は、図5(a)のような幅約0.2 μm から1 μm 前後の厚さをもつ共晶組織であった。このような $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶組織は、Mah らがブリッジマン法を用

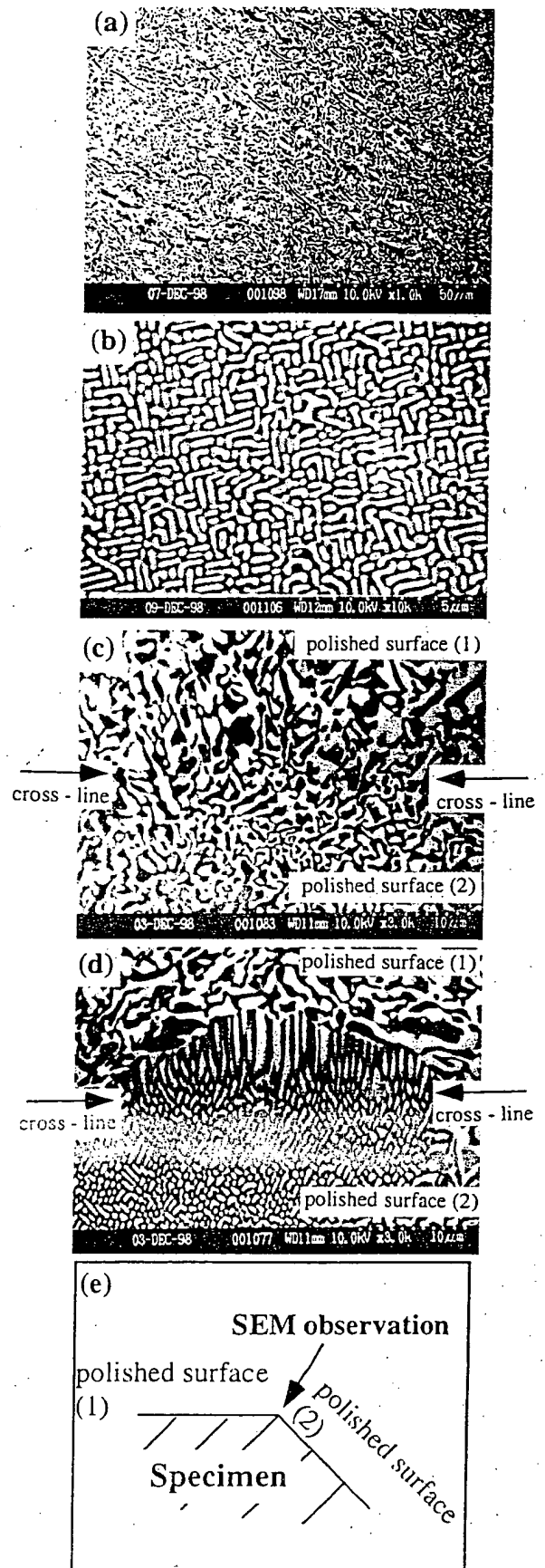


Fig. 5. SEM image of eutectic composite. (a) basic eutectic microstructure, (b) fine eutectic microstructure, (c) basic eutectic microstructure (tilt observation), (d) fine eutectic microstructure (tilt observation) and (e) illustration of observation method for (c) and (d).

いて幅10 μm 前後の共晶組織^{7),12)}を、またEFG法⁷⁾を用いて幅0.5 μm から数 μm 前後の共晶組織と似ている。共晶複合材料中には、図5(b)のような幅0.4 μm 前後の組織も数 vol% 程度観察された。このような組織は、Viechnicki と Schmid⁴⁾ がブリッジマン法を用いて1 μm 前後の組織を、Mah⁷⁾ が3 μm 前後の組織を観察しているが、本研究の組織が最も微細であった。

多くの酸化セラミックスの共晶組織の層間隔 λ と凝固速度 v との間には、 $\lambda^2 v = R(\text{const.})$ の関係が成り立つ²⁴⁾。ここで R は共晶組成における構成原子の拡散性や、母相及び生成相の組成などによって定まる定数である。Epelbaum ら²⁵⁾ はこの関係が、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶組織についても成り立ち、 $\lambda^2_{(\mu\text{m})} v_{(\mu\text{m/s})} = 100$ の関係にあると報告している。本研究の共晶組織の層間隔が非常に細くなったのは、アーク溶融法が、他の溶融法と比較して凝固速度 v が非常に大きいためである。

共晶複合材料の組織を3次的に観察するため、図5(e)に示すように、45° に凝固材を研磨しSEM観察を行った結果が、図5(c)と(d)である。図5(c)より、共晶組織が、3次的に連続した組織であることが分かる。また図5(b)の組織は、深さ方向に配向して延びた層状組織であることが分かる。

アーク溶融法は、凝固速度と温度勾配が時々刻々と変化する。そのため溶融量や溶融回数によって凝固組織が大きく変化する可能性がある。本研究では、溶融量を2~10 g まで変化させ、更に溶融回数を最大4回まで行い組織観察を行ったが、溶融量及び溶融回数による凝固組織の大きな変化は認められなかった。

以上のことから、アーク溶融法のように簡便な方法を用いても、ほぼ均一でかつ他の溶融で作製した共晶組織よりも微細な共晶複合材料を作製できることが分かった。

3.3 共晶複合材料の高温安定性

図6は、高温大気中において、1773~1873 K の温度範囲で28.8 ks 間熱処理を行った時の共晶組織の変化を示したものである。1773 K で熱処理した共晶複合材料の組織は、熱処理前の組織(図6(a))と熱処理後の組織(図6(b))の間に大きな変化は見られなかった。一方、1873 K で熱処理した共晶複合材料の組織は、結晶粒成長を起こし、熱処理前の組織(図6(c))と熱処理後の組織(図6(d))との間に大きな変化が見られた。また、図6(c)は、図5(a), (b)に示した二つの共晶組織を含んでいたが、いずれの組織も1873 K で熱処理すると結晶粒成長を起こしていた。

高温での $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶組織の安定性については、Yang⁸⁾ と Clegg⁹⁾ がEFG法で作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶組織を大気中1773 K で熱処理を行い、本研究と同様に、共晶組織が結晶粒成長を起こし変化すると報告している。これに対して、Mah¹²⁾ と Waku¹⁵⁾ は、ブリッジマン法で作製した共晶凝固材を1973 K で熱処理を行い、共晶組織に変化が生じないことから、1973 K でも組織が安定であると報告している。このように共晶組織の粒成長温度は研究者によって異なっている。共晶組織の高温での安定性には、(1)共晶組織の配向性、(2)共晶組織中の欠陥(転位など)の数、(3)共晶組織のサイズ、(4)不純物、などが影響する^{8),26),27)}。本研究の共晶複合材料は、配向性が低く、一方向凝固法に比べアーク溶融法は、溶融状態から凝固の際、凝固材中の温度勾配が大きく、固/液界面の形状も乱れる。そのため本研究の共晶複合材料中には、転位などの欠陥が多く存在しているものと考えられる^{26),27)}。また、1973 K で熱処理を行っても組織に変化が見られない Mah¹²⁾ と Waku¹⁵⁾ の共晶組織のサイズは、幅10~15 μm であ

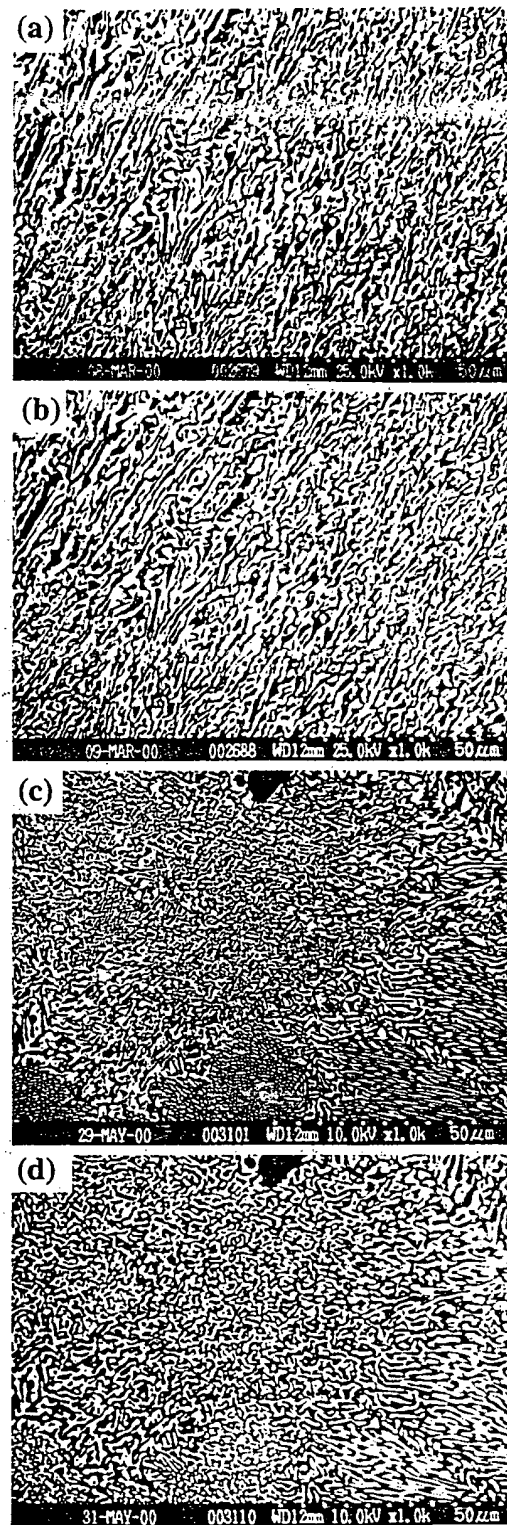


Fig. 6. Relationship between heat treatment and microstructure of eutectic composites. (a) eutectic composite before heat treatment of (b), (b) heat treatment at 1773 K for 28.8 ks. (c) eutectic composite before heat treatment of (d) and (d) heat treatment at 1873 K or 28.8 ks.

るのに対して、本研究のアーク溶融法やEFG法で作製した共晶組織のサイズは幅がサブ μm から数 μm と非常に小さいので結晶粒成長が可能であり、そのために組織が大きくなったものと考えられる。

4. 総 括

アーク溶融法を用いて作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 亜共晶, 共晶及び過共晶複合材料の組成分析及び高温での組織の安定性を調べ, 以下のような結果が得られた.

(1) EPMA を用いて求めた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶組成は, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 81.6 : 18.4 \text{ mol}\%$ であった.

(2) アーク溶融法のように簡便な方法を用いても, ほぼ均一で, かつ一方向凝固法で作製した共晶組織よりも微細な共晶組織を有する複合材料が作製できることが分かった.

(3) アーク溶融法で得られた共晶組織は, 大気中の 1773 K での 28.8 ks の熱処理条件では安定であることが明らかになった. しかし, 1873 K で 28.8 ks の熱処理を行うと結晶粒成長を起し, 共晶組織は変化する. これは, アーク溶融法で得た共晶組織中に欠陥が多く, 共晶組織のサイズが小さいためと考えられる.

Reference

- 1) Abell, J. S. and Harris, I. R., *J. Mater. Sci.*, 9, 527-37 (1974).
- 2) Cockayne, B. and Lent, B., *J. Cryst. Growth*, 46, 371-78 (1979).
- 3) Viechnicki, D. and Schmid, F., *Mater. Res. Bull.*, 4, 129-36 (1969).
- 4) Viechnicki, D. and Schmid, F., *J. Mater. Sci.*, 4, 84-88 (1969).
- 5) Caslavsky, J. and Viechnicki, D., *J. Mater. Sci.*, 15, 1709-18 (1980).
- 6) Hay, R. S. and Matson, L. E., *Acta Metall. Mater.*, 39, 1981-94 (1991).
- 7) Mah, T., Parthasarathy, T. A. and Petry, M. D., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 14 [7-8], 622-38 (1993).
- 8) Yang, J.-M., Jeng, S. M. and Chang, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1218-22 (1996).
- 9) Deleglise, F., Berger, M. H., Pitchford, J. and Bunsell, A. R., *Pro. 3rd Inter. Conf. (HT-CMC 3)*, 3, 265-68 (1999).
- 10) Clegg, W. J., Kelly, A. and Pitchford, J. E., *Pro. 3rd Inter. Conf. (HT-CMC 3)*, 2, 315-20 (1999).
- 11) Liu, Y., Zhang, Z. F., Halloran, J. and Laine, R. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 629-45 (1998).
- 12) Mah, T. I., Parthasarathy, T. A. and Matson, L. E., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11 [9-10], 1617-27 (1990).
- 13) Parthasarathy, T. A., Mah, T. and Matson, L. E., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11 [9-10], 1628-38 (1990).
- 14) Parthasarathy, T. A. and Mah, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 29-32 (1993).
- 15) Waku, Y., Ohtsubo, H., Nakagawa, N. and Kohtoku, Y., *J. Mater. Sci.*, 31, 4663-70 (1996).
- 16) Mah, T. and Petry, M. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2006-09 (1992).
- 17) Sundquist, B. E. and Mondolfo, L. F., *Trans. Met. Soc., AIME*, 221, 157-00 (1961).
- 18) Schmid, F. and Viechnicki, D., *J. Mater. Sci.*, 5, 470-73 (1970).
- 19) Old, L. E. and Otto, H. E., "Phase Diagram for Ceramist," Ed. by Levin, E. M., Robbins, C. R. and McMurdie, H. F., *Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio* (1964) Fig. 311, p. 122.
- 20) Mizutani, Y., Yasuda, H. and Onaka, I., *Abstracts of the Japan Institute of Metals*, 122, 79 (1998) [in Japanese].
- 21) Noguchi, T. and Mizuno, M., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70, 834-39 (1967) [in Japanese].
- 22) Toropov, N. A., Bondar, I. A., Galkhov, F. Y., Nikogosyan, Kh. S. and Vinogradova, N. V., *Izv. Akad. Nauk. SSR. Ser. Khim.*, 13, 1158 (1964).
- 23) Cooksey, D. J. S., Munson, D. M., Wilkinson, M. P. and Hellawell, A., *Philos. Mag.*, 10, 745-69 (1964).
- 24) Minford, W. J., Bradt, R. C. and Stubican, V. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 154-57 (1979).
- 25) Epelbaum, B. M., Yoshikawa, A., Shimamura, K., Fukuda, T., Susuki, K. and Waku, Y., *J. Cryst. Growth*, 198/199, 471-75 (1999).
- 26) Braice, J. C., *J. Cryst. Growth*, 2, 395-401 (1968).
- 27) Rosi, F. D., *RCA Rev.*, 19, 349-55 (1959).

THIS PAGE BLANK (USPTO)